

JP03/16651  
PCT/JP03/16651

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

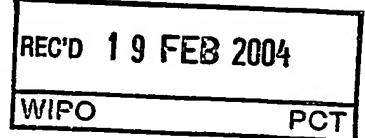
24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    7 月 1 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 9 7 8 0 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 9 7 8 0 2 ]



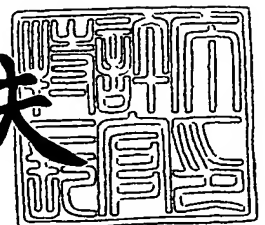
出 願 人                      日本板硝子株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    2 月    6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 2 8 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P516

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 岸本 正一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 坂口 浩一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 津田 正宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 中垣 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 吉井 成和

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100069084

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 大野 精市

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012298

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706787

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 赤外発光ガラスおよび光増幅ガラス並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビスマスの酸化物、五酸化リン ( $P_2O_5$ ) および酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を必須成分とし、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスにおいて、前記ガラス組成物はガラス網目を形成する主たる酸化物が  $P_2O_5$  であり、かつ前記蛍光の起源がビスマスイオンであることを特徴とする赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 2】

前記必須成分に加えて少なくとも 1 種類の金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 3】

前記金属酸化物が 2 価または 1 価金属の酸化物であることを特徴とする請求項 2 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 4】

前記 2 価金属酸化物が、少なくとも  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$  のいずれか 1 つまたは 2 つ以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 5】

前記 1 価金属酸化物が、少なくとも  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  のいずれか 1 つまたは 2 つ以上であることを特徴とする請求項 3 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 6】

前記励起光の波長が、400 nm から 850 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

【請求項 7】

前記励起光の波長が、400 nm から 600 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 6 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 8】**

前記励起光の波長が、650 nmから750 nmの範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 9】**

前記励起光の波長が、750 nmから850 nmの範囲にあることを特徴とする請求項 6 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 10】**

前記蛍光の強度が最大になる波長が900 nmから1600 nmの範囲にあることを特徴とする請求項 6～9 のいずれか一項に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 11】**

前記蛍光の強度の波長に対する半値全幅が150 nm以上400 nm以下であることを特徴とする請求項 10 に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

**【請求項 12】**

波長範囲900～1600 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する請求項 1～11 のいずれか一項に記載の光増幅ガラス。

**【請求項 13】**

波長範囲1000～1400 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する請求項 12 に記載の光増幅ガラス。

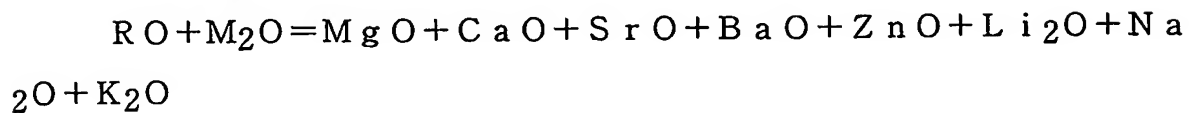
**【請求項 14】**

前記ガラス組成物において、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記で示される範囲にあり、

$P_2O_5$	50～80
$Al_2O_3$	5～30
$Li_2O$	0～30
$Na_2O$	0～15
$K_2O$	0～5
$MgO$	0～40
$CaO$	0～30

S r O	0 ~ 1 5
B a O	0 ~ 1 5
Z n O	0 ~ 1 5
T i O <sub>2</sub>	0 ~ 1 0
Z r O <sub>2</sub>	0 ~ 5
S i O <sub>2</sub>	0 ~ 2 0

かつ、2価金属酸化物R Oおよび1価金属酸化物M<sub>2</sub>Oの含有率の総和



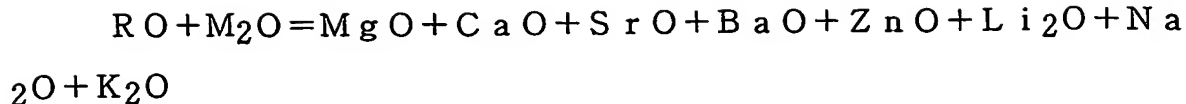
が、3 ~ 40モル%の範囲にあり、かつ、ビスマスの酸化物のB i<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算した含有率が、0.01 ~ 15モル%の範囲にあることを特徴とする請求項1 ~ 13のいずれか一項に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

#### 【請求項15】

前記ガラス組成物において、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記で示される範囲にあり、

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50 ~ 80
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 ~ 30
L i <sub>2</sub> O	0 ~ 30
N a <sub>2</sub> O	0 ~ 15
K <sub>2</sub> O	0 ~ 5
M g O	0 ~ 40
C a O	0 ~ 30
S r O	0 ~ 5
B a O	0 ~ 5
Z n O	0 ~ 15
T i O <sub>2</sub>	0 ~ 10
Z r O <sub>2</sub>	0 ~ 5
S i O <sub>2</sub>	0 ~ 20

かつ、2価金属酸化物R Oおよび1価金属酸化物M<sub>2</sub>Oの含有率の総和



が、3～40モル%の範囲にあり、かつ、ビスマスの酸化物の $B i_2 O_3$ に換算した含有率が、0.01～5モル%の範囲にあることを特徴とする請求項14に記載の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラス。

#### 【請求項16】

請求項1～5および請求項14または15のいずれか一項に記載のガラス組成物を得るために必要なすべての原材料成分を秤量し混合して原材料混合物を得る工程と、該原材料混合物を、それに含まれる酸化物を除くすべての成分の分解温度より高い温度に加熱する工程と、前記ガラス組成物の液相温度以上の温度で熔融する工程と、ガラス融液を冷却固化したのち徐冷する工程とを含み、前記の工程が前記の順序で行われることを特徴とする赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスの製造方法。

#### 【請求項17】

請求項1～5および請求項14または15のいずれか一項に記載のガラス組成物を得るために必要な原材料成分のうち、ビスマス酸化物の原材料を除く成分を秤量し混合して原材料混合物を得る工程と、該原材料混合物を、それに含まれる酸化物を除くすべての成分の分解温度より高い温度に加熱し一定時間保持した後、冷却する工程と、少なくともビスマス酸化物の原材料を所定量添加する工程と、前記ガラス組成物の液相温度以上の温度で熔融する工程と、ガラス融液を冷却固化したのち徐冷する工程とを含み、前記の工程が前記の順序で行われることを特徴とする赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスの製造方法。

#### 【請求項18】

請求項1～5および請求項14または15のいずれか一項に記載のガラス組成物を得るために必要な原材料成分のうち、ビスマス酸化物の原材料を除く成分を秤量し混合して原材料混合物を得る工程と、さらに前記ガラス組成物の液相温度以上の温度に加熱し熔融状態で一定時間保持した後、冷却する工程と、固化したガラス組成物を粉碎し、少なくともビスマス酸化物の原材料を所定量混合する工程と、前記ガラス組成物の液相温度以上の温度で熔融する工程と、ガラス融液を

冷却固化したのち徐冷する工程とを含み、前記の工程が前記の順序で行われることを特徴とする赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

この発明は、光通信分野で利用される赤外波長域での発光体および光増幅媒体に関し、とくにガラス材料を用いた赤外発光体および光増幅媒体、並びにそれらの製造方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来、赤外域で蛍光を呈するガラス材料として、希土類、例えばNd（ネオジム）、Er（エルビウム）、Pr（プラセオジム）やYb（イッテルビウム）などのイオンを添加したガラスや結晶化ガラスがよく知られている。これらのガラスを用いたレーザ発光や光増幅については、1990年代頃を中心に精力的に研究開発が行なわれた。その結果、ガラスレーザやエルビウムドープ光ファイバ増幅器に代表されるように、実際に大出力レーザ応用や光通信など種々の分野で利用されている。

##### 【0003】

希土類のイオンを添加したガラス材料の発光は、希土類イオンの4f電子の輻射遷移によって生じる。4f電子は外殻電子によって効果的に遮蔽されているため、発光が得られる波長域が狭い傾向を有する。この傾向は、光増幅に应用する場合に、増幅ができる波長範囲が狭くなり、レーザとして用いた場合にはレーザ発振が可能な波長範囲が狭くなる。この特性は、利用できる波長範囲が限定されるという重大な欠点となる。

##### 【0004】

この波長範囲を拡げるため、例えば特許文献1あるいは特許文献2などに開示されているガラス組成物が提案されている。この組成物は、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を多量（たとえば20モル%以上）に含み、さらにErを発光元素として含み、利用できる波長範囲が80nm以上と広いことが特徴である。



## 【0005】

また、例えば、特許文献3、特許文献4および特許文献5にそれぞれ開示されているガラス組成物が提案されている。これらの組成物は、希土類を用いないことを特徴とし、CrまたはNiを発光元素として含有している。発光の波長幅が広いことが特徴である。

## 【0006】

さらに特許文献6で開示されているBiドープ石英ガラスが提案されている。この組成物は、Biがゼオライト中にクラスタ化されていることを特徴とし、発光の波長幅が広いことを特徴としている。

## 【0007】

また、特許文献7には $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ からなる石英ガラスを用いた光ファイバ増幅器が開示されている。この光ファイバ増幅器は、 $0.8\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザを励起光源として $1.3\mu\text{m}$ 帯の光増幅を行なうことができる。

## 【0008】

## 【特許文献1】

特開平11-317561号公報

## 【特許文献2】

特開2001-213636号公報

## 【特許文献3】

特開平6-296058号公報

## 【特許文献4】

特開2000-053442号公報

## 【特許文献5】

特開2000-302477号公報

## 【特許文献6】

特開平11-029334号公報

## 【特許文献7】

特開2002-252397号公報

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記Biを多量に含むガラス組成物は、発光の起源がErであるため、発光波長範囲を拡げることができるといえどもせいぜい100nmが限度であり、それ以上に広い波長範囲で発光させることは困難である。さらに、それらの組成物は屈折率が約2と非常に高く、通常光通信で用いられている石英ガラス製光ファイバとの接続時に界面での反射などの問題が生じやすい、という欠点がある。

## 【0010】

また、上記Crを含むガラス組成物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とし、その組成にガラス形成能力のある成分がまったく含まれていないか、あるいは少量（20モル%以下）しか含まれていない。したがって、このガラス組成物はガラス形成能力が低く、ガラスの融解時または成型時に極めて失透しやすいという大きな欠点がある。

## 【0011】

上記Niを含むガラス組成物は、該ガラス組成物中に、Ni<sup>+</sup>イオン、Ni<sup>2+</sup>イオンを含む微細結晶、あるいは6配位構造を取るNiイオン、の何れか一つまたはそれ以上を含有させることが必要で、同時に金属Niの微粒子が析出する。したがって、このガラス組成物は金属Niの析出による失透、あるいは透明性の喪失が起こりやすいという欠点がある。

## 【0012】

さらに、Biがクラスタ化されている石英ガラスは、Biがクラスタ化、つまり互いに極めて近接しているため、近接Bi間でのエネルギーの失活が起こりやすく、光増幅の効率が悪い。また、この石英ガラスはゾルゲル法を用いゲルを乾燥・焼結してガラス化するため、乾燥時の収縮・焼結時のクラックなどの発生が甚だしく、大型のガラス、あるいは光ファイバを安定的に製造することが困難という大きな欠点がある。

## 【0013】

また、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の石英ガラスを用いる光ファイバ増幅

器は通常の石英系光ファイバと整合性がよい利点があるが、この石英ガラスを製造するために1750℃で熔融する必要がある。このようにして製造された光ファイバは光透過率が低いため、光増幅器として応用するためには改善の余地を残している。

#### 【0014】

以上のように光通信分野で使用される波長のうち、現状ではNd、Er、Prといった希土類元素でカバーできる波長範囲しか実用的に光増幅を行うことができない。これ以外の広い波長域では伝送損失を光増幅によって補償できないため、光通信用の波長として利用しにくいという問題があった。

#### 【0015】

本発明は、このような従来技術における問題点に着目してなされたものであり、その目的とするところは、赤外波長域、とくに光通信に用いられる広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を示す安定なガラス材料を容易に提供することにある。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の赤外発光ガラスまたは光増幅ガラスは、ビスマスの酸化物、五酸化リン( $P_2O_5$ )および酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )を必須成分とし、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる。このガラス組成物はガラス網目を形成する主たる酸化物が $P_2O_5$ であり、かつ蛍光の起源がビスマスイオンである。

#### 【0017】

このガラス組成物は、上記の必須成分に加えて少なくとも1種類の金属酸化物を含有することが望ましく、この金属酸化物は2価または1価金属の酸化物であることが望ましい。このうち、2価金属の酸化物は、少なくともMgO、CaO、SrO、BaO、ZnOのいずれか1つまたは2つ以上、1価金属の酸化物は、少なくとも $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ のいずれか1つまたは2つ以上であることが望ましい。

#### 【0018】

励起光の波長は、400 nmから850 nmの範囲であるが、400 nmから600 nm、650 nmから750 nm、および750 nmから850 nmの3つの範囲がとくに好ましい。このとき蛍光の強度が最大になる波長は900 nmから1600 nmの範囲にある。また、蛍光の強度の波長に対する半値幅は150 nm以上400 nm以下である。

#### 【0019】

光増幅媒体としては、波長範囲900～1600 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する。とくに波長範囲1000～1400 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有することが好ましい。

#### 【0020】

上記ガラス組成物において、酸化物の組成が、含有率の単位をモル%として、下記で示される範囲にあり、

$P_2O_5$	50～80
$Al_2O_3$	5～30
$Li_2O$	0～30
$Na_2O$	0～15
$K_2O$	0～5
$MgO$	0～40
$CaO$	0～30
$SrO$	0～15、より好ましくは0～5
$BaO$	0～15、より好ましくは0～5
$ZnO$	0～15
$TiO_2$	0～10
$ZrO_2$	0～5
$SiO_2$	0～20

これに加えて、2価金属酸化物ROおよび1価金属酸化物 $M_2O$ の含有率の総和

$$RO + M_2O = MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO + Li_2O + Na_2O + K_2O$$

が、3～40モル%の範囲にあり、かつ、ビスマスの酸化物を $Bi_2O_3$ に換算し

た含有率が、0.01～5モル%の範囲にあることが望ましく、0.01～3モル%の範囲であればより好ましい。

#### 【0021】

上記ガラス組成物は、通常のガラス組成物の製造と同様に、酸化物やその他ガラスの原材料を、ガラス組成物が所定の含有量になるように混合して原料混合物に調合し、これを熔融し、その後冷却することによって製造することができるが、本発明のガラス組成物を製造するのに好ましい基本工程は以下の通りである。

- ・工程1：ガラス組成物の原材料を秤量、混合して原料混合物を準備する。
  - ・工程2：上記原料混合物に含まれる原材料成分のうち、酸化物以外の原材料が分解する温度より高い温度まで加熱する。
  - ・工程3：ガラス組成物が液相状態となる温度まで昇温し、熔融する。
  - ・工程4：ガラス融液を冷却固化したのち、徐冷する。
- 以上工程1から4の順に従いガラス組成物を製造する。

#### 【0022】

具体的な本発明のガラス組成物の製造方法は、以下の方法の1つ、あるいは2つ以上を組み合わせた方法である。

- ・製造方法A：ビスマス酸化物の原材料を含め、必要なすべての原材料を含む原料混合物を上記工程1で準備する方法である。
- ・製造方法B：工程1で調合するバッチにはビスマス酸化物の原材料を添加せず、工程2を実施する。その後、ビスマス酸化物の原材料を添加して工程3を行なう方法である。このとき、ビスマス酸化物原料に加え、酸化剤も同時に添加することはさらに好ましい。
- ・製造方法C：製造方法Bにおいて、ビスマス酸化物の原材料を含まない原料混合物に対して工程2まで実施した後、さらにガラス組成物の液相温度以上まで加熱し熔融状態とする。次いで冷却固化したガラス体を粉碎し、ビスマス酸化物の原材料などを添加した後、工程3に入る方法である。

#### 【0023】

#### 【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

赤外域の広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を有する本発明のガラス材料は、Biを含有し、 $P_2O_5$ 、 $Al_2O_3$ を必須成分とするガラス組成物からなる。

さらに、より安定なガラス組成物を得、また容易に赤外発光を生じさせ、光増幅を起こさせるためには、1価あるいは2価の金属酸化物が含有されることが好ましい。とくに酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化バリウム(BaO)、酸化亜鉛(ZnO)から選ばれる1種類または2種類以上の2価金属酸化物が含まれることが好ましく、さらに酸化リチウム( $Li_2O$ )、酸化ナトリウム( $Na_2O$ )または酸化カリウム( $K_2O$ )から選ばれる1種類または2種類以上の1価金属酸化物が含まれることがより好ましい。

#### 【0024】

本発明のガラス組成物は、赤外域における発光が、波長900nmから1600nmの極めて広い範囲に及び、しかも強い発光強度と長い蛍光寿命を示す。これは光増幅機能やレーザ機能の発現に好ましい。

#### 【0025】

また、本発明のガラス組成物は、光透過スペクトルの2つの波長範囲、400～550nm、650～750nmのうちのいずれかあるいは両方の範囲に光吸収ピークを、また波長750～850nmの範囲には光吸収の肩がある。この光吸収特性は、上記の光吸収波長域のいずれか1つ、または2つ以上の波長域にある波長の光を照射することにより、赤外域の発光や光増幅を発現させることができることを意味し、赤外発光体や光増幅媒体にとって好ましい特徴である。

#### 【0026】

一方、本ガラス組成物は、波長900～1700nmの範囲、特に波長1000nm～1600nmの範囲で高い光透過率を示し、例えば後述の実施例3では上記の波長領域で厚さ3mmの試料において透過率90%以上という極めて高い光透過率を示している。なお、上記の透過率は試料表面での反射を考慮しておらず、表面反射率を考慮すれば透過率はさらに高いと考えられる。これは上記波長

範囲の光に不必要な透過損失を与えないことを意味し、光増幅機能やレーザー機能を発現させるために非常に好ましい特徴である。

#### 【0027】

本発明のガラス組成物については、上記の透過スペクトルのほか、光増幅特性の基礎となる蛍光スペクトル、蛍光寿命を評価し、さらに光増幅特性および発光特性を評価した。そのほか、基本的な特性として、屈折率、熱膨張係数、ガラス転移点および屈伏点を測定した。主な測定、評価方法を以下に説明する。

#### 【0028】

(光透過・吸収スペクトル)

試料ガラスを切断し、20mm×30mm×厚さ3mmの平行平板になるように表面を鏡面研磨し板状サンプルを作製した。市販の分光光度計を用い、板状サンプルの光透過スペクトルを波長290～2500nmの範囲で測定した。同時に光透過スペクトルの波長400～550nm、650～750nmのそれぞれの範囲に光吸収ピークが現れているかどうかを観察した。

#### 【0029】

(蛍光スペクトル)

蛍光スペクトルは上記と同じ板状試料を用い、市販の分光蛍光光度計により測定した。励起光の波長は、450nm、700nmおよび近赤外域の833nmの3種類とし、それぞれの励起波長の下で、蛍光の発光の波長は800nm～1600nmの範囲について測定した。なお、測定時の試料温度は室温である。測定された蛍光スペクトルに現れた発光ピーク波長、および発光強度がピーク値の半分以上になる波長幅（以下半値全幅と呼ぶ）、および発光ピーク波長における発光強度を求めた。発光強度は任意単位ではあるが、試料形状および測定時の試料設置位置を同一としているため、試料間での発光強度の比較が可能である。

#### 【0030】

(蛍光寿命)

蛍光寿命も上記と同じ板状試料を用いて分光蛍光光度計により測定した。波長450nmのパルス光によって励起した場合の波長1140nmでの発光、波長700nmのパルス光によって励起した場合の波長1120nmでの発光、波長

833 nm のパルス光によって励起した場合の波長 1250 nm での発光、の 3 種類の励起波長・蛍光波長の組合せでの蛍光強度の時間的減衰を測定した。その減衰曲線に対して指数関数をフィッティングすることにより蛍光寿命を算出した。

#### 【0031】

(光増幅特性)

光増幅特性の測定装置を図 1 に示す。光増幅のエネルギー源となる励起光の波長は 532 nm、増幅すべき信号光の波長は 1064 nm および 1314 nm の 2 種類を用いた。基本的な構成は、励起光と信号光とを試料ガラス中で空間的に重ね、試料ガラスを透過してきた信号光の強度の変化を測定するものである。

#### 【0032】

波長 532 nm の励起光 20 の光源 26 には半導体レーザ (LD) 励起 Nd-YAG 緑色レーザからの連続光を用いた。励起光は焦点距離 300 mm の凸レンズ 52 で集光し、試料ガラス 10 の厚み方向中央部に焦点位置 62 がくるように調整した。

#### 【0033】

一方信号光 30 は、波長が 1064 nm の場合には、励起光源 26 とは別の半導体レーザ励起 Nd-YAG レーザを光源 36 とし、パルス幅数 ns のパルス光を用いた。波長が 1314 nm の場合には、その波長の半導体レーザからの連続光を用いた。信号光 30 は、励起光 20 とは逆方向から試料ガラス 10 に入射するようにし、焦点距離 500 mm または 1000 mm の凸レンズ 54 で集光して試料ガラス 10 の厚み方向中央部に焦点位置がくるように調整した。両レンズ 52、54 の焦点距離の組合せは、信号光ビームが通過する空間が励起光ビームが通過する空間内に十分含まれるように選択した。

#### 【0034】

また、信号光 30 と励起光 20 の合波・分波は、波長選択反射鏡 72、74 を利用して行った。基本的な光学系は、図 1 に示すように励起光 20 は反射鏡 74、72 を通過するように、信号光 30 は反射させるように構成した。

#### 【0035】



信号光波長が1314 nmの場合の光検出系80の詳細を図2に示す。光検出系80に導かれた信号光32は、焦点距離の長い(1000 mm)のレンズ58でピンホール83上に集光される。ピンホールを通すことで信号光以外の方向に進む成分、すなわちASE光および散乱光成分を除去できる。さらに分光プリズム55と可視光カットフィルタ82を通すことにより、波長532 nmの励起光成分を除去し、信号光成分のみを光検出器86に入射する。光信号はそれに対応した電気信号92に変換され、図1に示すオシロスコープ90上に表示される。光検出器86としてはGe系フォトダイオードを使用することができる。

#### 【0036】

図1に示した光学系では、励起光20の進行方向と信号光30の進行方向とが逆向きであるが、これに限定されるものではなく、例えば両方の光の進行方向を一致させてもよい。さらに、波長選択反射鏡で励起光20を反射させ、信号光30を透過させても差し支えなく、また反射鏡以外の手段によって信号光とポンプ光を同軸に重ねてもよい。

#### 【0037】

上述の光学系を用いた光増幅の測定は以下のようにして行った。試料ガラス10を平行平板になるように両面を鏡面研磨しブロック状試料を作製した。試料ガラスの厚みは、励起光の波長、例えば波長523 nmにおいて、透過率が約95%になる厚みとした。この試料ガラス10を図1の位置にセットし、信号光30と励起光20とが試料中でよく重なるように調整を行なった。

#### 【0038】

まず、信号光30を試料ガラス10に照射し、試料ガラスを透過してきた信号光32の強度をオシロスコープ90で測定する。つぎに、信号光30の照射を続けたまま、励起光20を試料ガラス10に照射し、同様に信号光32の強度をオシロスコープ90で測定した。信号光だけを照射したときと、信号光と励起光とを同時に照射したときの、透過信号光の強度を比較することにより、光増幅現象を確認することができる。

#### 【0039】

(光ファイバ増幅実験)

光ファイバ状の試料を用いた光増幅特性の測定装置を図3に示す。光増幅のエネルギー源となる励起光21の波長は808 nm、増幅すべき信号光30の波長は1314 nmを用いた。基本的な構成は、励起光21と信号光30とを試料ファイバコアへの入り口部分となる光ファイバ端14付近で空間的に重ね、試料ファイバ12を透過してきた信号光34の強度の変化を測定するものである。

波長808 nmの励起光、および波長1314 nmの信号光の光源28、38にはいずれも半導体レーザからの連続光を用いた。

#### 【0040】

また、信号光と励起光の合波・分波は、波長選択反射鏡76を利用して行った。基本的な光学系は、図3に示すように信号光30は反射鏡76を通過するように、励起光21は反射させるように構成した。

光ファイバ12の光出口から出た光は、レンズ55を用いて光検出器87に導いた。光路の途中に、信号光を透過し励起光を遮断するフィルタ81を挿入し、検出器では信号光のみが検出されるようにした。

#### 【0041】

図3に示した光学系では、励起光の進行方向と信号光の進行方向とを一致させてあるが、これに限定されるものではなく、例えば両方の光の進行方向を逆方向にさせてもよい。さらに、波長選択反射鏡で信号光を反射させ、励起光を透過させても差し支えなく、また反射鏡以外の手段によって信号光と励起光を光ファイバに入射してもよい。

#### 【0042】

上述の光学系を用いた光増幅の測定は以下のようにして行った。試料光ファイバは断面が鏡面になるように切断し、上記の光増幅測定系にセットし、信号光と励起光とが光ファイバのコアによく入射するように調整を行なった。

その後、まず信号光30を試料光ファイバ12の端面14に照射し、試料光ファイバ12を透過してきた信号光34の強度をオシロスコープ90で測定する。つぎに、信号光30の照射を続けたまま、励起光21を試料光ファイバ12に照射し、同様に信号光34の強度をオシロスコープ90で測定した。信号光だけを照射したときと、信号光と励起光とを同時に照射したときの、透過信号光の強度

を比較することにより、光増幅現象を確認することができる。

以下、実施例および比較例により、この発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0043】

##### [実施例]

本実施例では本発明のガラス組成物を得るため、3種類の製造方法A～Cを用いた。以下にそれぞれについて説明する。

#### 【0044】

(製造方法A)ーバッチを熱処理してから熔融する方法ー

表1に示した各組成成分の含有率となるように、通常のガラスの原材料であるリン酸2水素アンモニウム、アルミナ、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、チタニア、ジルコニア、シリカ、および三酸化ビスマスなどを用いてバッチを調合した。なお、「バッチ」とは、各組成成分が所定の含有率になるようにガラス原料を調合した原材料混合物をいう。本実施例ではリン酸原料として上記リン酸2水素アンモニウムを用いたが、これに限定されるものではなく、各種リン酸塩やリン酸を用いても差し支えない。

#### 【0045】

なお、三酸化ビスマスの不要な還元防止と、ガラスの清澄を目的として、MgO成分の一部を試薬として市販されている硫酸マグネシウム(MgSO<sub>4</sub>)に振り替え、またガラス組成にNa<sub>2</sub>Oが含まれている場合は、Na<sub>2</sub>O成分の一部を硫酸ナトリウム(ボウ硝、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)に振り替えて導入した。振り替えた硫酸マグネシウムや硫酸ナトリウムの量は、MgOまたはNa<sub>2</sub>O換算で0.5mol%とした。

#### 【0046】

調合したバッチは、アルミナルツボに移し、電気炉中で室温から1000℃まで4時間かけて昇温し、さらに1000℃のまま4時間保持した。この操作は急速な昇温によるアルミナルツボの破損を防ぐとともに、バッチに含まれる酸化物以外の炭酸塩、アンモニウム塩を分解させてバッチから除去し、熔融中に激しく発泡することを防ぐのに有効である。

## 【0047】

上記の熱処理されたバッチを、そのアルミナルツボのまま1400℃の電気炉に移し、4時間保持して熔融し、その後鉄板上に流し出した。流し出したガラス融液は10数秒で固化し、このガラスを電気炉中で600℃、30分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して試料ガラスとした。

## 【0048】

(製造方法B) - Bi を含まないバッチを熱処理してから Bi を添加し熔融する方法 -

用いたガラス原料は上記と同一である。ただし、当初調合したバッチには、三酸化ビスマスと硫酸マグネシウムは添加しない。この三酸化ビスマスと硫酸マグネシウムを含有しないバッチを、アルミナルツボに移し、電気炉中で室温から1000℃まで4時間かけて昇温し、さらに1000℃のまま4時間保持し、その後電気炉の電源を切って室温まで放冷した。この操作はバッチに含まれる酸化物以外の炭酸塩、アンモニウム塩を分解させてバッチから除去し、熔融中に激しく発泡することを防ぐのに有効である。

## 【0049】

上記の熱処理されたバッチをアルミナルツボから取り出し、各成分の含有率が表1の組成になるような量の三酸化ビスマスと硫酸マグネシウムを添加し、よく混合した。なお三酸化ビスマスの添加量は表1の通り、また硫酸マグネシウムのそれは0.5mol%とした。このバッチをアルミナルツボ中で1400℃で4時間保持して熔融した。このようにすることで、熔融する時のバッチが硫酸塩と酸化物からなり、アンモニウム塩成分を含まない状態にすることができ、アンモニウム塩の分解時にビスマスが還元状態にされることがなくなるという利点が生じる。そのガラス融液はその後鉄板上に流し出した。流し出したガラス熔融液は10数秒で固化し、このガラスを電気炉中で600℃、30分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して試料ガラスとした。

## 【0050】

(製造方法C) - Bi を含まないガラスを作製し、これに Bi を添加して再熔融する方法 -

用いたガラス原料は上記と同一である。ただし、当初調合したバッチには、三酸化ビスマスと硫酸マグネシウムは添加しない。調合したバッチは、アルミナルツボに移し、電気炉中で室温から1000℃まで4時間かけて昇温し、さらに1000℃のまま4時間保持した。この操作は急速な昇温によるアルミナルツボの破損を防ぐとともに、バッチに含まれる酸化物以外の炭酸塩、アンモニウム塩を分解させてバッチから除去し、熔融中に激しく発泡することを防ぐのに有効である。

#### 【0051】

上記の熱処理されたビスマスを含まないバッチを、そのアルミナルツボのまま1400℃の電気炉に移し、2時間保持して熔融し、その後鉄板上に流し出して固化させて固体を得た。この固体は泡を含むものの、無色透明のガラス状であった。

#### 【0052】

得られた無色透明の固体を粉砕し、各成分の含有率が表1の組成になるような量の三酸化ビスマスと硫酸マグネシウムを添加し、さらによく混合した。なお三酸化ビスマスの添加量は表1の通り、また硫酸マグネシウムのそれは0.5mol%とした。このビスマスを添加した固体粉末をアルミナルツボ中で1400℃で4時間保持して熔融した。このようにすることで、熔融する時の固体粉末が硫酸塩と酸化物からなり、アンモニウム塩成分がない状態にすることができ、アンモニウム塩の分解時に不用意にビスマスが還元状態にされることがなくなるという利点が生じるとともに、泡や脈理、着色のムラの少ない均質性に優れたガラスを得ることができる。

#### 【0053】

そのガラス融液はその後鉄板上に流し出した。流し出したガラス熔融液は10数秒で固化し、このガラスを電気炉中で600℃、30分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して試料ガラスとした。

#### 【0054】

(特性評価)

つぎに、上記試料ガラスを用いて色調、透過スペクトル、蛍光スペクトル、蛍

光寿命、屈折率、熱膨張係数、ガラス転移点および屈伏点を以下のように測定し、結果を表1に示した。

#### 【0055】

実施例1～7のガラスは、いずれも波長400nm～550nm、および650～750nmの範囲に光吸収ピークを示した。図4は実施例1～4について示しているが、いずれの実施例も基本的に同様な特性を示した。

#### 【0056】

実施例1～7のすべてのガラスにおいて、表1に示すように赤外域での蛍光が観測された。図5には実施例1の蛍光スペクトルを示す。波長450nm、700nm、833nmの各波長の光照射による励起によって、波長900～1600nmに及ぶ波長範囲の極めて広い発光が得られている。

#### 【0057】

さらに、発光半値幅については、実施例1のガラスを833nmの波長の光で励起した場合、本実施例中最大の波長幅300nmが得られた。その他全ての実施例においても波長幅150nm以上であり、本発明のガラスは広い波長範囲で強く発光していると言える。

#### 【0058】

算出した蛍光寿命の値も表1に同時に示した。実施例1では蛍光寿命は励起光波長450nmのときに343 $\mu$ sに達する長寿命を示し、その他の実施例1～7において、200 $\mu$ s以上の長い蛍光寿命が得られている。すなわち、本発明のガラスは効率よく赤外域で発光していることが分かる。

#### 【0059】

さらに、本発明のガラスの光増幅特性を測定した。波長1314nmの信号光レーザ光だけを照射したときに比べ、同時に励起光を照射したときの方が、透過してきた波長1314nmの光の強度が明らかに増加しており、光増幅の効果を確認することができた。また、同様の結果が信号光レーザ光の波長が1314nmであるときにも確認することができた。

#### 【0060】

つまり、実施例1のガラスにおいて、波長1064nmおよび1314nmの

何れにおいても光増幅が可能であることが示された。さらに、このガラスの発光が最大になる発光波長は約 1180 nm であり、1064 nm と 1314 nm の間であるため、この間の波長領域全てで光増幅が可能であり、少なくとも 1064 nm から 1314 nm にわたる波長範囲のなかで、250 nm 以上の波長範囲で光増幅を行なわせることが可能である。

これ以外の実施例 2～7 についても同様の結果を得た。

#### 【0061】

さらに、光ファイバ試料を用いた光増幅特性を測定した。試料光ファイバには、実施例 1 のガラスをコアガラスとして用い、クラッドガラスには実施例 4 に示した組成から  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を除いた組成のガラスを用い、コア径が 50  $\mu\text{m}$  になるようにして作製したファイバを断面が鏡面になるように長さ 10 cm に切断して用いた。波長 1314 nm の信号光を入射した状態で、一定強度の励起光を一定周期でチョッパ（図 3 には図示していない）により断続照射すると、励起光が照射されている間、信号光の強度が増加するのが観測された。このときの信号光強度の変化をオシロスコープで測定した結果を図 6 に示すが、明らかに波長 1314 nm において 13 倍（11 dB）の増幅利得が得られているのがわかる。

#### 【0062】

##### [比較例]

表 2 に示した組成となるように、実施例と同様の方法で試料ガラスを作製した。ただし、比較例 1 では、調合したバッチをアルミナルツボを用いて 1750℃ で 4 時間保持し、また比較例 4 では、調合したバッチを白金ルツボを用いて 1450℃ で 4 時間保持し、その後鉄板上に流し出した。このガラスを電気炉中、600℃ で 30 分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して徐冷し試料ガラスとした。

これらの試料ガラスを用いて、実施例と同様に色調、透過スペクトル、蛍光スペクトルを測定し、表 2 にその結果を示した。

#### 【0063】

比較例 1 はルツボからガラス融液を流し出すことができなかったのもので、ルツボのまま徐冷し、試料ガラスを切り出した。試料ガラスは赤色に着色していたが、

泡や脈理が非常に多く、波長 1000～1600 nm の範囲では光透過率が 30 % 程度しか得られなかった。

#### 【0064】

また比較例 2 のバッチは、白色不透明の固化物が得られごく一部しか融解しておらず、比較例 3 は、融液を流し出した後、冷却中に失透しいずれもガラスが得られなかった。比較例 4 は、一般的なソーダライムガラスであるが、得られた試料ガラスは無色透明で、その透過スペクトルにも光吸収ピークは観察されず、波長 400 nm から 850 nm の何れの波長の光を照射しても赤外域での発光は観察されなかった。

以下に実施例、比較例から得られる組成の限定理由を説明する。

#### 【0065】

まず、ビスマスの酸化物は本発明のガラス組成物が発光ないし光増幅を呈するための必須成分である。ビスマスの酸化物は、三酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) あるいは五酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) であることが好ましい。その含有量が 0.01 モル% 未満の場合は、ビスマスの酸化物による赤外発光の強度が弱くなりすぎてしまう。

#### 【0066】

一方 5 モル% を越える場合は、光透過スペクトルに波長 450～550 nm の範囲に光吸収ピークが現れなくなり、赤外発光が発現しなくなる。つまり、ビスマスの酸化物を三酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) に換算した含有量で示して、0.01～5 モル% であるのが好ましく、さらには 0.01～3 モル% であることがより好ましい。

#### 【0067】

また、ガラスを熔融する途中でビスマス酸化物の一部が還元された場合、そのガラス組成物は赤外域で発光しなくなり、また濃褐色ないし黒色を呈するようになる。しかも白金あるいは白金系合金製の熔融容器（ルツボなど）が侵食される可能性があるため、ガラス原料の一部には、金属硫酸塩や金属硝酸塩など、酸化性の高い原料を用いることが好ましい。なお、金属硫酸塩や金属硝酸塩などとして用いるべき原料の量は、モル比で表示して、ビスマス酸化物の 1/20 以上で



あることが好ましく、ビスマスの酸化物の含有量が 5 mol % 以下では、金属硫酸塩や金属硝酸塩の含有量は、代表的な値として 0.5 mol % 添加すれば必要十分である。

#### 【0068】

$P_2O_5$  は、ガラスの網目構造を構成する必須成分であるが、組成物がガラスになるために好適な範囲があり、その範囲を超えるとガラス製造時に失透が発生し、均質なガラス組成物を得ることができなくなる。したがって、 $P_2O_5$  の含有率は 50 ~ 80 モル % であることが好ましく、さらに 60 ~ 75 モル % の範囲がより好適である。

#### 【0069】

$Al_2O_3$  は、ビスマスの酸化物がガラス組成物中において赤外発光を呈するために必須の成分である。その含有量が 5 モル % 未満の場合は、この効果が現れない。一方、 $Al_2O_3$  の含有率が高くなるにしたがい、ガラス組成物の赤外発光強度は強くなるが、含有量が 30 モル % を超えるとバッチをいくら加熱しても溶解し切れなくなるなど、溶解性が悪化する。また、バッチが完全に溶解した場合でも、冷却固化の際に極めて失透し易くなり、ガラス形成が困難となる。したがって、 $Al_2O_3$  の含有率は 5 ~ 25 モル % である必要があり、5 ~ 20 モル % が好ましく、さらには 10 ~ 20 モル % がより好適である。

#### 【0070】

2 価金属酸化物  $RO$  ( $RO = MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO$ ) および 1 価金属酸化物  $M_2O$  ( $M_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$ ) は、ガラスの溶解性を向上させるために必須の成分である。 $RO$  を全く含まない場合は、ガラス融液の粘性が極めて高くなり、均質なガラスを得ることが困難になり、またバッチの溶解が遅く溶解性が劣化する。 $RO + M_2O$  を 3 モル % 添加すれば、上記の  $RO$  および  $M_2O$  の好ましい効果を得ることができる。

#### 【0071】

一方、 $RO + M_2O$  の含有量の増加に伴い、ガラスの均質化は容易になるが、含有量が 40 モル % を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長 400 ~ 550 nm の範囲に光吸収ピークが観察されなくなり、同時に赤外発光が得ら

れなくなる。またガラス融液の粘度が必要以上に低下し、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、 $RO + M_2O$ の含有量は3～40モル%である必要があり、5～35モル%がより好ましく、さらに10～30モル%の範囲がより好適である。

#### 【0072】

さらに、 $RO$ の原料の一部に硫酸塩( $RSO_4$ )や硝酸塩( $R(NO_3)_2$ )など、酸化性の高い原料を用いることが好ましい。これは、これら酸化性の高い原料を用いると、バッチの溶解途中やガラス融液の熔融中に酸化性の高い化合物を発生し、ビスマスの酸化物が不必要に還元されるのを防ぐことができるという優れた効果を発揮する。なお、上記原料は、溶解途中または熔融中に一部が分解されることで清澄剤としての効果も期待される。

#### 【0073】

$RO$ のうち、 $MgO$ は、ガラス中において網目修飾酸化物としてはたらく最も重要な成分である。 $MgO$ バッチの熔融を速め溶解性を高める成分である。 $MgO$ の含有率が高いほどこれらの機能がよく発揮されるが、一定値を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長400～550nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、それと同時に赤外発光強度が激減し、発光しなくなる。それを越えて含有量が大きくなるとガラス融液の粘度が必要以上に低下し、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、 $MgO$ の含有率は、0～40モル%である必要があり、0.5～35モル%がより好ましく、0.5～30モル%がさらに好適である。

#### 【0074】

$CaO$ は、 $MgO$ と同様にバッチの溶解性を高める成分であるが、任意の成分である。また、ガラスの耐失透性を高める性能においては $MgO$ より優れる成分である。しかし、 $CaO$ の含有量が大きくなりすぎると、ガラスは濃褐色を示すようになり、波長400～550nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなり、同時に赤外発光を示さなくなる。そのため、 $CaO$ の含有率は0～30モル%の範囲である必要があり、0～20モル%が好ましく、0～18モル%の範囲がより好ましく、さらには0～10モル%がもっとも好適である。

## 【0075】

SrOは、MgOやCaOと同様にバッチの溶解性を高める任意の成分である。SrOは少量（例えば0.1モル%）でも含有されれば、ガラスの耐失透性を大幅に改善することができる。しかし、SrOはビスマス含有ガラスの赤外発光強度を急激に低下をさせるはたらきが強く、組成物が赤色ないし赤褐色と赤外発光を示すSrOの含有量の範囲は狭い。そのため、SrOの含有率が決定され、0～15モル%である必要があり、0～5モル%であることが好ましい。

## 【0076】

BaOは、MgOやCaO、SrOと同様にバッチの溶解性を高める任意の成分である。また、BaOは他の2価金属酸化物よりも屈折率を高める効果が高い。ガラスは屈折率が高い方が、表面の光沢が強く、本発明の赤色ないし赤褐色の効果を高めることができる。したがって、本発明のガラス組成物にはBaOを含有させることが好ましい。しかし、BaOはビスマス含有ガラスの赤外発光強度を急激に低下をさせるはたらきが強く、組成物が赤色ないし赤褐色と赤外発光を示すBaOの含有量の範囲は狭い。そのため、BaOの含有率が決定され、0～15モル%である必要があり、0～5モル%であることが好ましい。

## 【0077】

ZnOもまたバッチの溶解性を高める任意の成分である。ZnOはCaO、SrO、BaOと比べて、ビスマス含有ガラスを赤色ないし赤褐色に呈色させる効果が高い好ましい成分である。また、ZnOはMgOと比べて、ガラスの屈折率を高めることはたらきが強い。ZnOの含有率が高いほどこれらの機能がよく発揮されるが、一定値を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長450～550nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、さらに含有量が大きくなると、ガラスは分相して乳濁し、透明なガラスが得られなくなる。したがって、ZnOの含有率は、0～25モル%である必要があり、0～15モル%がより好ましく、0～10モル%の範囲がさらに好適である。

## 【0078】

Li<sub>2</sub>Oは、ガラス中において網目修飾酸化物としてはたらく重要な任意の成分である。Li<sub>2</sub>Oは、とくに溶解温度を下げて溶解性を高める成分でもあると

ともに、ガラスの屈折率を高めることができる成分でもある。また、適量の添加は光吸収強度を増進し、赤外発光強度を高める効果がある。上記の目的には、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量は多いほどよいが、一定値を越えると、まずガラス組成物が濃褐色を示し、波長400～550 nmの範囲に光吸収ピークが観察されなくなるようになり、同時に赤外発光強度が激減する。それを越えて含有量が大きくなるとガラス融液の粘度が必要以上に低下し、冷却固化の際に失透が起こりガラスが形成されなくなる。したがって、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有率は、0～30モル%である必要があり、0～15モル%がより好ましい。

#### 【0079】

$\text{Na}_2\text{O}$ は、溶融温度を下げるるとともに、液相温度を下げる効果があり、ガラスの失透を抑えることができる成分である。しかし、 $\text{Na}_2\text{O}$ はビスマス含有ガラスを濃褐色に呈色させ赤外発光を弱めるはたらきが強いいため、多量の含有は好ましくない。したがって、 $\text{Na}_2\text{O}$ の好ましい含有率の範囲は0～15モル%であり、より好ましくは0～5モル%である。

#### 【0080】

$\text{K}_2\text{O}$ は、液相温度を下げる効果があり、ガラスの失透を抑えることができる成分である。しかし、 $\text{K}_2\text{O}$ は比較的少量の添加で、ビスマス含有ガラスの赤外発光を弱め、組成物を濃褐色に呈色させるはたらきが強いいため、多量の含有は好ましくない。したがって、 $\text{K}_2\text{O}$ の好ましい含有率の範囲は0～5モル%であり、より好ましくは0～2モル%である。

#### 【0081】

$\text{TiO}_2$ は、ガラス組成物の屈折率を高めるとともに、ビスマスの酸化物の赤外発光を助ける任意の成分である。前述した $\text{BaO}$ は、ビスマス含有ガラスの赤外発光強度を低下させるはたらきが強いが、 $\text{TiO}_2$ は逆に赤外発光強度を高める効果があるため、 $\text{BaO}$ よりも好ましい成分である。しかし、 $\text{TiO}_2$ は、乳白色のガラスに比較的多量に含まれることから判るように、ガラスを乳濁させる作用がある。そのため、その含有率は10モル%以下である必要がある。したがって、 $\text{TiO}_2$ の含有率は、0～10モル%である必要があり、0～5モル%の範囲がより好ましい。

## 【0082】

$ZrO_2$ は、 $TiO_2$ と同様にガラス組成物の屈折率を高めるとともに、ビスマスの酸化物の赤外発光を助ける任意の成分である。しかし、 $ZrO_2$ は、結晶化ガラスの核生成剤として用いられることが示すように、ガラスの結晶化を促し、またガラス組成物の密度を高める作用を備える。したがって、不必要な結晶化（失透）と密度の上昇とを避けるため、 $ZrO_2$ の含有率は5モル%以下である必要がある。したがって、 $ZrO_2$ の含有率は0～5モル%である必要があり、0～3モル%が好ましい。

## 【0083】

$SiO_2$ は、 $P_2O_5$ と同様にガラスの網目構造を構成しうる成分であるが、任意の成分である。 $SiO_2$ はガラス製造時の失透を抑制する成分であるが、多量の添加はガラス融液の粘性を不必要に高くし均質なガラス組成物を得ることが困難になる。したがって、 $SiO_2$ の含有率は0～20モル%であることが必要である。

これらの成分以外に、屈折率の制御、温度粘性特性の制御、失透性の向上などを目的として、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $GeO_2$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $In_2O_3$ などの成分が合計で5モル%を上限として含有されていてもよい。

## 【0084】

さらに、上述の成分以外に、溶解時の清澄、ビスマスの酸化物の還元の防止などを目的として、 $As_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、ClまたはFなどの成分が合計で1モル%を上限として含有されていてもよい。

## 【0085】

なお、産業上利用し得るガラス原料に微量不純物として含まれる他の成分が混入する場合もある。これら不純物の合計含有率が1モル%未満の場合は、ガラス組成物の物性に及ぶ影響は小さく、実質上問題とならない。

## 【0086】

以上より、本発明の発光体または光増幅媒体は、現在光通信で主に用いられている波長領域の一つである1310nm帯で有効に利用でき、しかもNd-YAGレーザの発振波長である1064nmでも有効に利用できる。したがって、本

発明により、これまで適切な光増幅材料が報告されていないため、光通信で利用することのできなかった、1100～1300 nmの範囲の波長で動作する新たな光増幅媒体を提供することができる。また図4に示すように、900 nmから1600 nmにわたる蛍光スペクトルの広がりから、極めて広い波長範囲で動作する光増幅器が実現できる。

【0087】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
組成(mol%)								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	67.0	67.3	67.3	64.8	67.3	69.3	74.3	55.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.3	22.4	22.4	19.9	22.4	16.4	9.7	19.8
Li <sub>2</sub> O	9.9	0.0	0.0	0	0	5	8.0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	1	2	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	1
MgO	0.5	10.0	10.0	15.0	0.5	1.7	0.9	13.0
CaO	0	0	0	0	9.5	3	0	0.0
SrO	0	0	0	0	0	0	2	0.0
BaO	0	0	0	0	0	0	0	3.0
TiO <sub>2</sub>	0	0.0	0	0	0	2	0	0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0	0	1	0.0	0
ZnO	0	0	0	0	0	0.0	3	0
SiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	5.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.1	3.0
RO+M <sub>2</sub> O	10.4	10.0	10.0	100	10	10.7	15.9	17.0
ガラスの製法(注1)	(B)	(B)	(A)	(B)	(B)	(C)	(A)	(A)
光吸収ピークの有無								
450~550nmの範囲	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
650~750nmの範囲	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
3mm厚試料の透過率(%)	(注2)							
1000~1600nmの最小値	89	87	80	89	92	85	80	82
蛍光スペクトル 450nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1115	1180	1182	1115	1175	1120	1130	1140
発光半値幅 / nm	236	237	258	236	230	220	240	230
同 700nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1122	1132	1132	1122	1130	1120	1130	1120
発光半値幅 / nm	177	189	198	177	170	180	170	180
同 833nm励起時								
発光ピーク波長 / nm	1204	1253	1263	1204	1250	1240	1250	1240
発光半値幅 / nm	332	323	306	332	300	310	300	310
蛍光寿命 / $\mu$ s								
450nm励起時	320	343	289	320	310	295	275	290
700nm励起時	487	493	408	487	450	430	410	420
833nm励起時	167	158	142	167	160	150	140	160
屈折率	1.520	1.504	1.513	1.506	1.514	1.518	1.512	1.519
アッペ数	65	71	87	65	70	66	68	69
線膨張係数 / $10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$	66	55	56	62	63	-	-	-
ガラス転移点 / $^{\circ}\text{C}$	528	646	648	605	663	-	-	-
屈伏点 / $^{\circ}\text{C}$	584	703	702	659	708	-	-	-

(注1)ガラスの製法: (A) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むバッチを熱処理後に溶融  
 (B) バッチ熱処理後にBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgSO<sub>4</sub>添加し溶融  
 (C) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含まないバッチを溶融固化後、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgSO<sub>4</sub>を添加して溶融

(注2)透過率の値: 試料表面のフレネル反射損を含む測定値

【0088】

【表 2】

組成(mol%)	比較例	1	2	3	4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0	54.9	51.8	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.2	44.8	2.0	2.3
Li <sub>2</sub> O		0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O		0	0	0	13.0
K <sub>2</sub> O		0	0	0	0
MgO		0	0	45.9	6.0
CaO		0	0	0	8.0
SrO		0	0	0	0
BaO		0	0	0	0
TiO <sub>2</sub>		0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>		0	0	0	0
ZnO		0	0	0	0
SiO <sub>2</sub>		97.5	0	0	70.4
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.3	0.3	0.3	0.3
RO+M <sub>2</sub> O		0	0	45.9	27.0
ガラスの状態		ガラス化	溶融不能	失透	ガラス化
ガラスの色調		赤	白	黒褐色	無色透明
光吸収ピーク					
400～550nm		あり	-	-	なし
657～750nm		あり	-	-	なし
3mm厚試料の透過率(%)					
1000～1600nmの最小値		30	-	-	90

【0089】

## 【発明の効果】

本発明の発光体または光増幅媒体は、安定なガラス材料によって構成されるため、現在光通信で主に用いられている波長領域の一つである1310nm帯で有効に利用できる。これに加え、蛍光スペクトルの広がりから、さらに極めて広い波長範囲で動作する光増幅器が実現できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 光増幅特性評価用光学系を示す概略図である。

【図 2】 光増幅特性評価用光学系における光検出系を示す概略図である。

。



【図 3】 光ファイバ試料の光増幅特性評価用光学系を示す概略図である。

【図 4】 本発明の実施例における光透過スペクトルを示す図である。

【図 5】 本発明の実施例における蛍光スペクトルを示す図である。

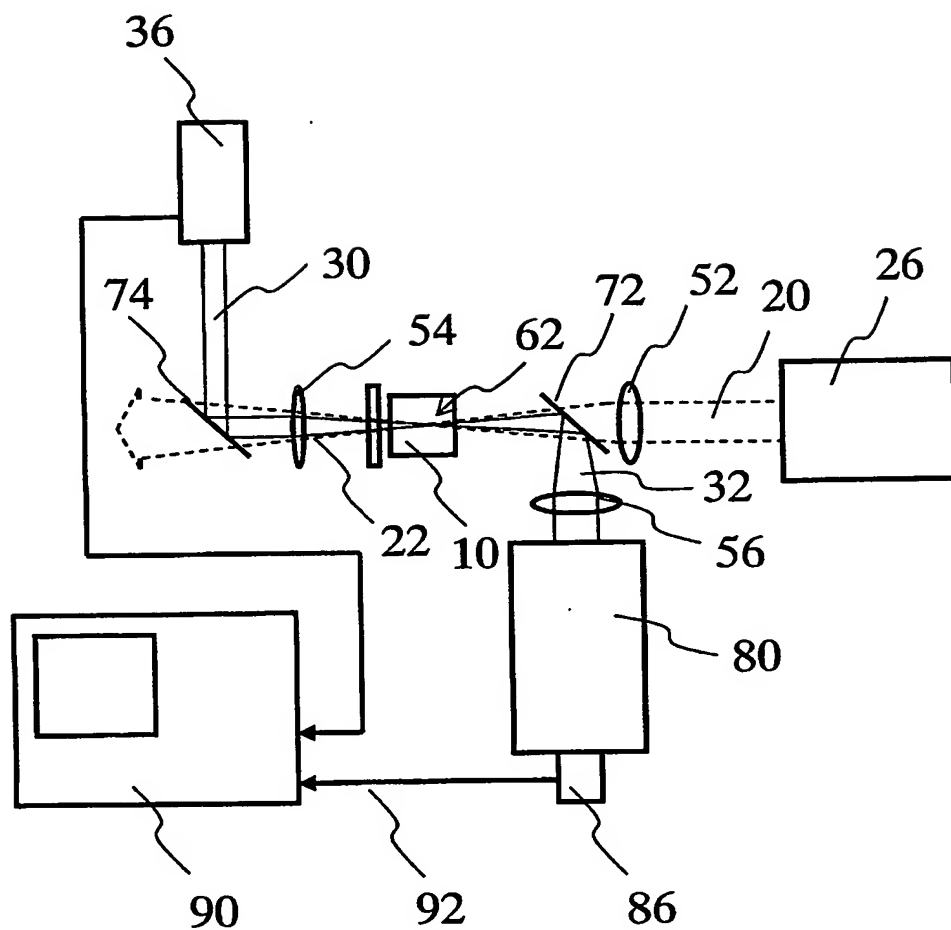
【図 6】 本発明の光ファイバ試料における光増幅特性の測定例を示す図である。

【符号の説明】

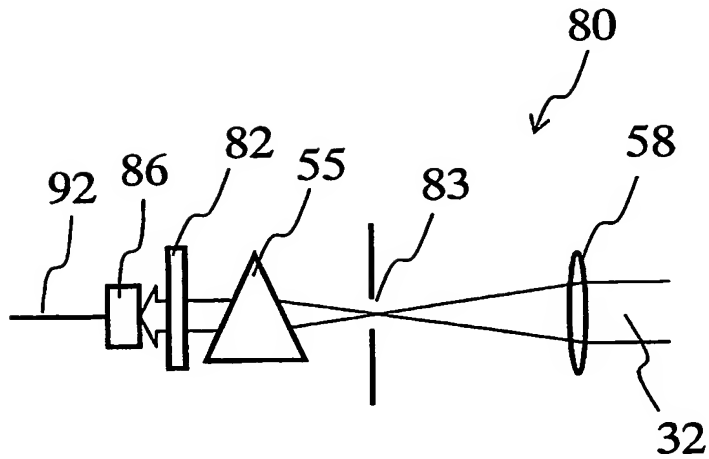
- 10 試料ガラス
- 12 試料光ファイバ
- 20、21 励起光
- 26、28 励起光源
- 30 信号光
- 36、38 信号光源
- 52、54、55、57、58 凸レンズ
- 55 プリズム
- 72、74、76 反射鏡
- 80 光検出系
- 81、82、84 フィルタ
- 83 ピンホール
- 86 光検出器
- 90 オシロスコープ

【書類名】 図面

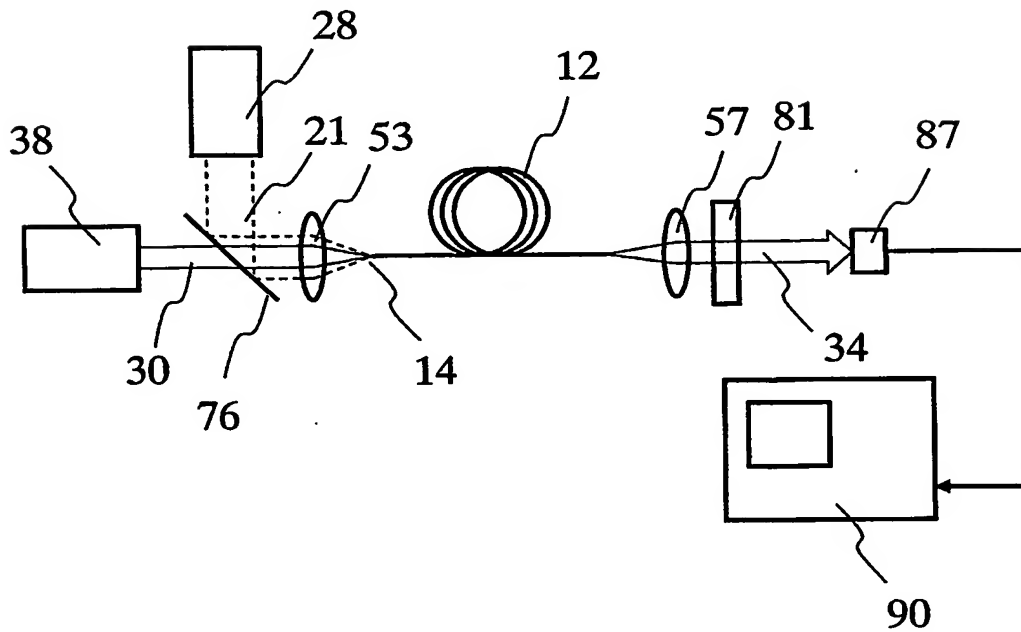
【図 1】



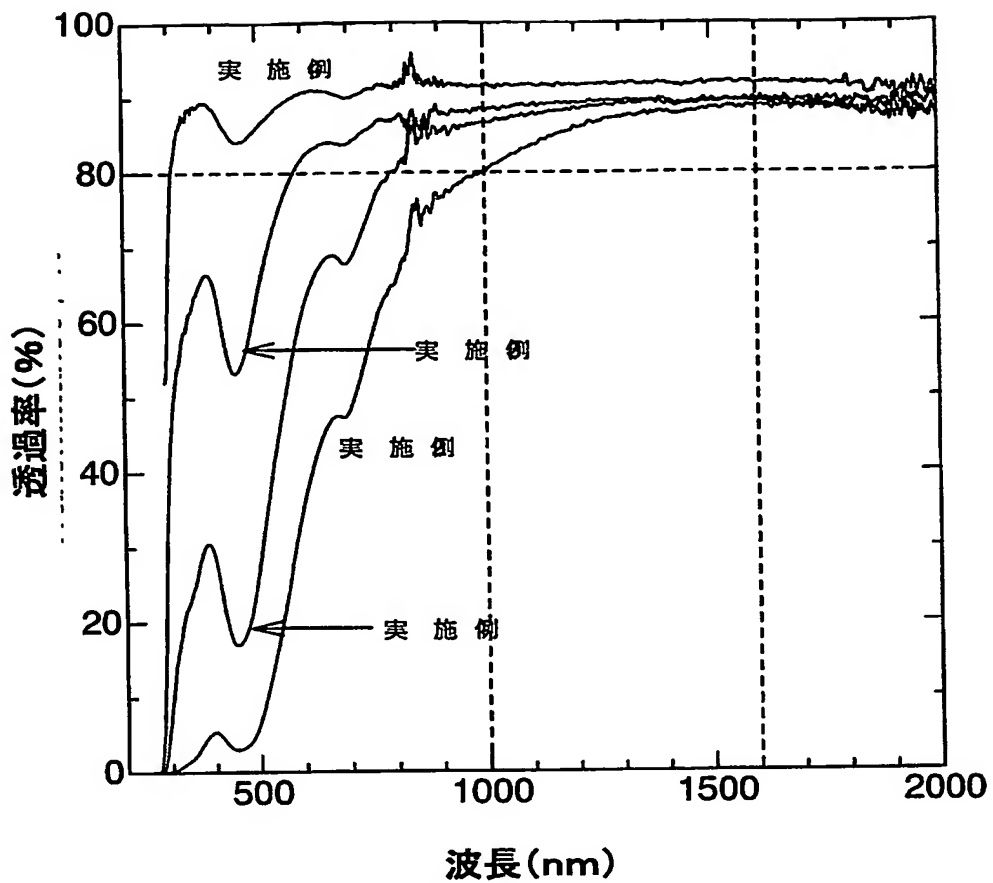
【図 2】



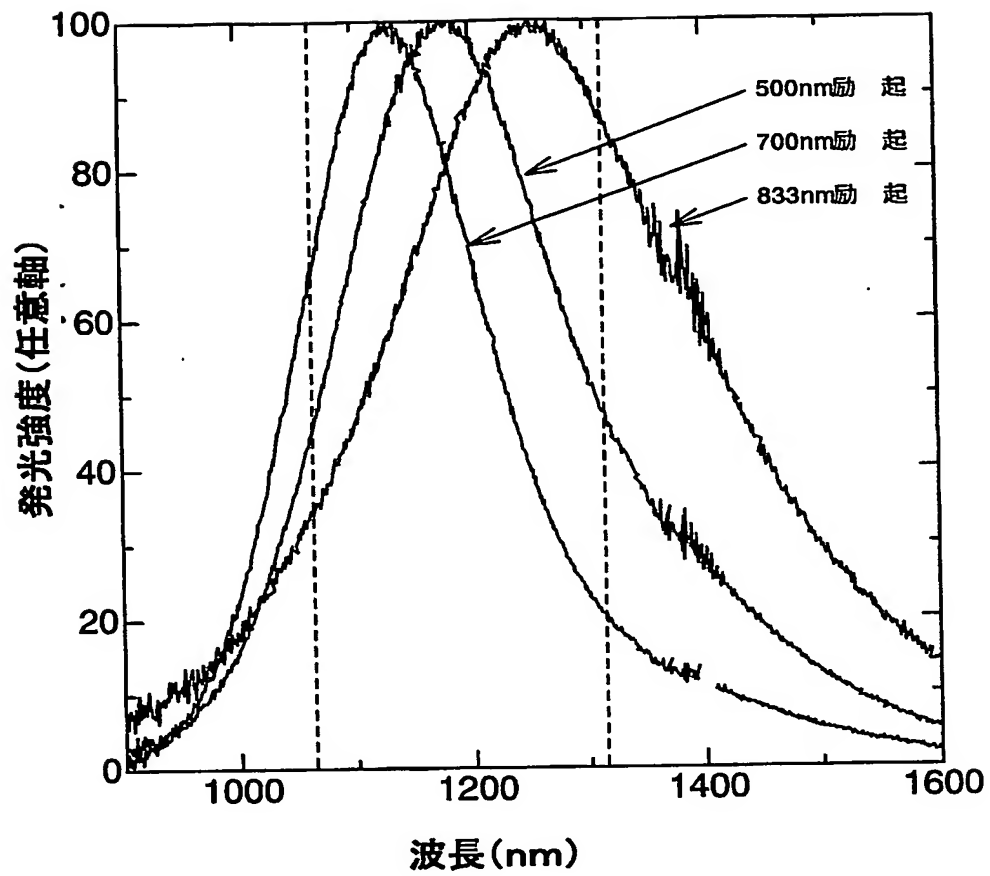
【図 3】



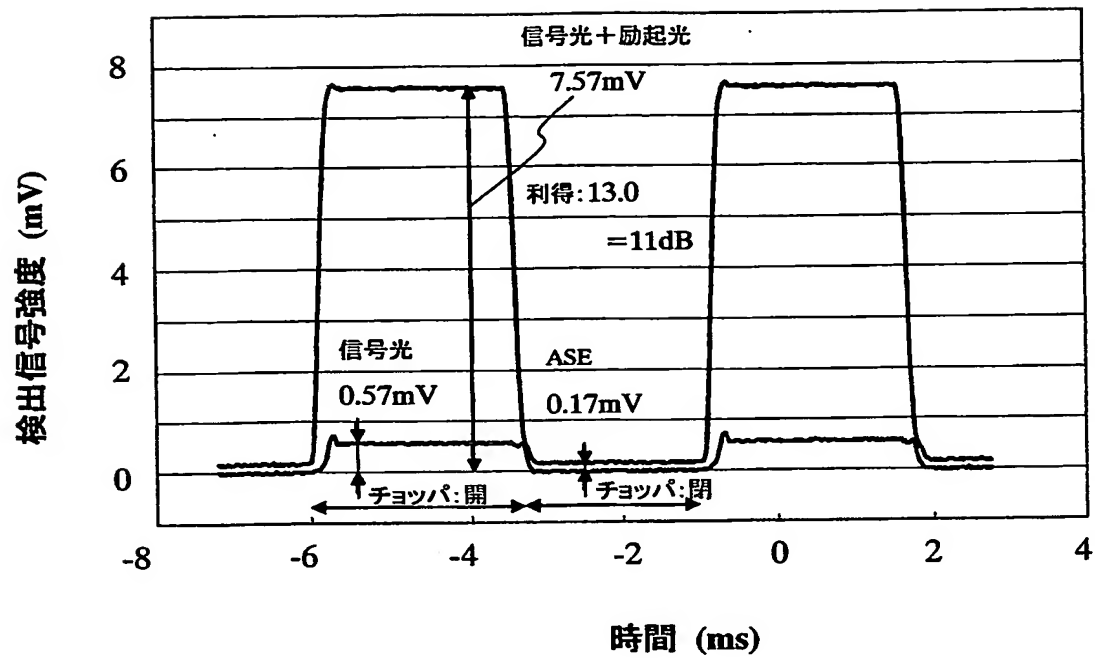
【図4】



【図5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外波長域、とくに光通信に用いられる広い波長範囲で発光、あるいは光増幅機能を示すガラス材料で、希土類を含まず安定なものを得る。

【解決手段】 本発明の発光ガラス体または光増幅媒体は、ビスマスの酸化物、五酸化リン、酸化アルミニウムおよび2価金属酸化物あるいは1価金属酸化物を必須成分とし、励起光の照射により赤外波長域で蛍光を呈するガラス組成物からなる。励起光の波長は、400 nmから850 nmの範囲で、蛍光の強度が最大になる波長は1000 nmから1600 nmの範囲にある。光増幅媒体としては、波長範囲1000～1600 nmの少なくとも一部の波長領域で増幅利得を有する。

【選択図】 図6

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-197802
受付番号	50301179460
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月16日
-------	-------------



特願 2003-197802

出願人履歴情報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日 2000年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号  
氏 名 日本板硝子株式会社